

## WYSTĘPOWANIE IZOTOPÓW URANU I RADU W KARPACKICH WODACH CHLORKOWYCH

### URANIUM AND RADIUM ISOTOPES OCCURRENCE IN CARPATHIANS CHLORIDE WATER (CARPATHIAN MTS., POLAND)

MARIUSZ CZOP<sup>1</sup>, NGUYEN CHAU DIHN<sup>2</sup>, LUCYNA RAJCHEL<sup>1</sup>, JACEK RAJCHEL<sup>1</sup>, JACEK MOTYKA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Wody chlorkowe Karpat polskich o mineralizacji do około 170 g/dm<sup>3</sup> występują lokalnie w strefach utrudnionego przepływu wód podziemnych i są ujmowane z głębokości około 1000 m. Badania zawartości izotopów promieniotwórczych w tych wodach wykazują zdecydowanie większe zawartości izotopów radu (<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra) – w granicach od kilku do ponad 1000 mBq/dm<sup>3</sup>, w stosunku do stężeń izotopów uranu (<sup>238</sup>U i <sup>234</sup>U) notowanych w ilościach rzędu kilku-, kilkudziesięciu mBq/dm<sup>3</sup>.

**Słowa kluczowe:** wody mineralne, wody chlorkowe, badania izotopowe, izotopy promieniotwórcze, rad, uran, Karpaty polskie.

**Abstract.** Chloride water of Polish Carpathians with total dissolved solids up to about 170 g/dm<sup>3</sup> are occurred in local zones of water flow hindrance and was taken from the depths up to 1000 m. Radioactive isotopes research in the chloride water indicated the distinctly higher concentration of radium isotopes (<sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra), range from a few to above 1000 mBq/dm<sup>3</sup>, in comparison to concentration of uranium isotopes (<sup>238</sup>U and <sup>234</sup>U) between a few to tens of mBq/dm<sup>3</sup>.

**Key words:** mineral water, chloride water, isotopic research, radioactive isotopes, radium, uranium, the Polish Carpathians.

### WSTĘP

Wody chlorkowe występujące w Karpatach charakteryzują się stosunkowo wysoką mineralizacją, która zazwyczaj waha się w granicach od kilkunastu do około 170 g/dm<sup>3</sup>. Występują one na obszarach o utrudnionym przepływie (wymianie) wód podziemnych i są ujmowane przez odwierty z głębokości od kilkuset do ponad 1000 m.

Do oznaczeń aktywności izotopów radu i uranu pobrano 13 próbek wód chlorkowych z miejscowości: Rabka, Sól,

Zubrzyk, Iwonicz, Rymanów i Polańczyk. Wykonano analizy składu chemicznego wód oraz oznaczono zawartość izotopów promieniotwórczych radu (<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra) oraz uranu (<sup>238</sup>U i <sup>234</sup>U). Badania te stanowią jeden z elementów ich kompleksowej analizy realizowanej w ramach grantu NCN nr N N307 312439.

<sup>1</sup> AGH w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: mariucz@agh.edu.pl, lucynar@agh.edu.pl, jrajchel@agh.edu.pl, motyka@agh.edu.pl

<sup>2</sup> AGH w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej, ul. Reymonta 19, 30-059 Kraków; e-mail: chau@novell.ftj.agh.edu.pl

## CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WÓD CHLORKOWYCH

Mineralne wody chlorkowe Rabki i Soli udokumentowano w utworach fliszowych płaszczowiny magurskiej i leżących niżej utworach jednostki grybowskiej. Szczawy Zubrzyka występują na obszarze płaszczowiny magurskiej w strefie facjalnej krynickiej. Wody chlorkowe rejonu Iwonicza i Rymanowa są związane z paleoceńskimi i eoceńskimi piaskowcami ciężkowickimi płaszczowiny śląskiej, a wody mineralne Polańczyka występują w oligoceńskich warstwach krośnieńskich płaszczowiny śląskiej (fig. 1).

Wszystkie badane wody charakteryzują się podwyższoną lub wysoką mineralizacją. Tylko w jednym przypadku woda z odwiertu Iza 19 z Iwonicza jest akratepeją o mineralizacji 0,8 g/dm<sup>3</sup>. Pozostałe wody zaliczane są do mineralnych

a suma składników rozpuszczonych waha się w granicach od 2,3 (odwiert Polańczyk IG 1) do 41,4 g/dm<sup>3</sup> (Sól, źródło Warzelniane). Charakterystycznymi cechami prawie wszystkich badanych wód są stosunkowo wysokie stężenie jonów wodorowęglanowych, związane z obecnością w tych wodach gazowego CO<sub>2</sub> oraz praktyczny brak jonów siarczanych (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (tab. 1).

W składzie chemicznym badanych wód dominuje jon chlorkowy bądź sodowy lub też oba wymienione. Typ hydrogeochemiczny wód zmienia się wraz ze wzrostem ich mineralizacji w sekwencji od HCO<sub>3</sub>-Na przez HCO<sub>3</sub>-Cl-Na, a następnie Cl-HCO<sub>3</sub>-Na po Cl-Na – charakterystyczny dla wód słonych i solanek (tab. 1).

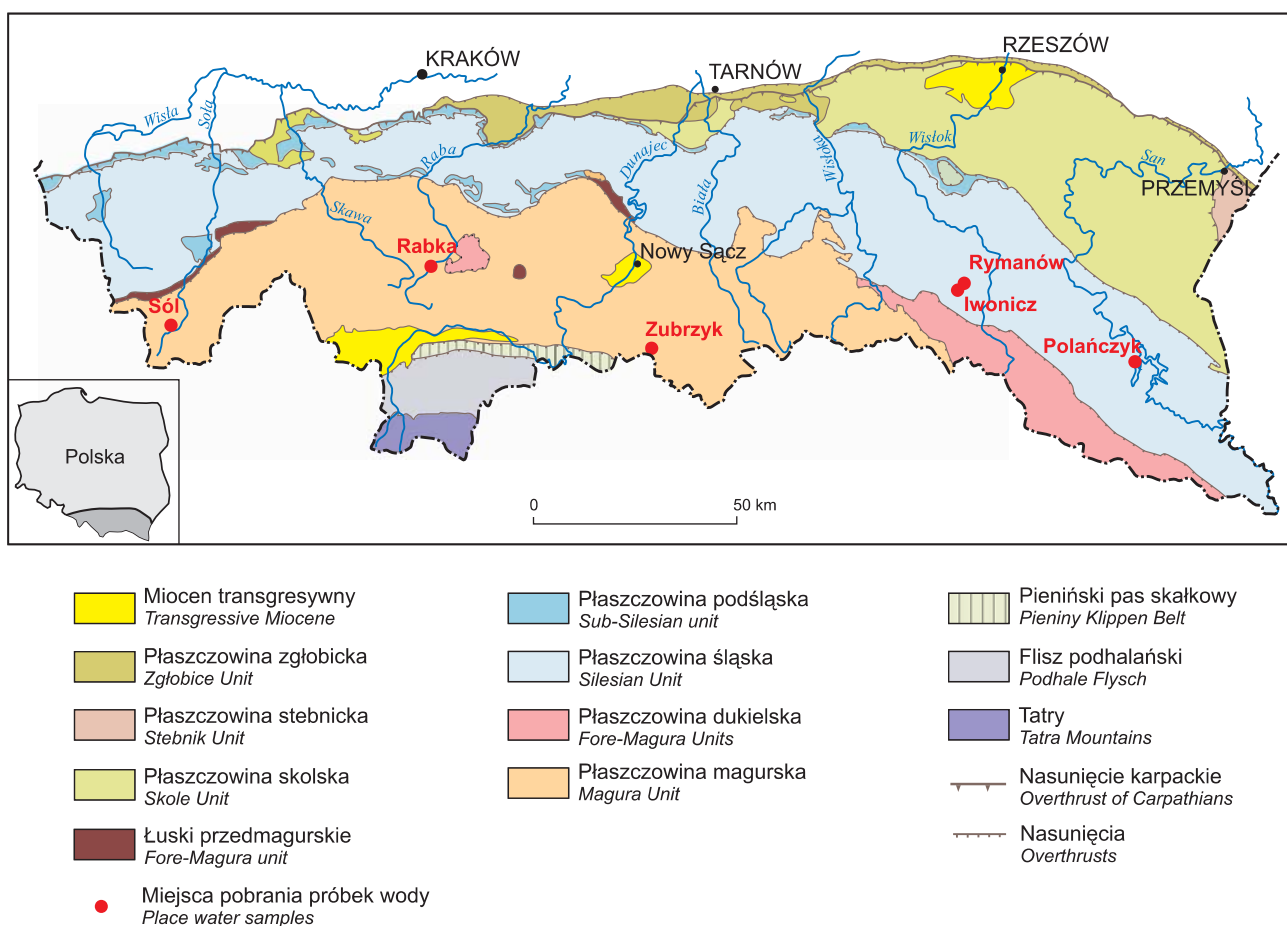


Fig. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wód na tle mapy geologicznej Karpat (wg Oszczytko i in., 2008 - zmienione)

Water sample locations on the geological map of Carpathian Mts. after Oszczytko *et al.*, 2008 – modified)

Tabela 1

**Skład chemiczny badanych wód chlorkowych z rejonu Karpat**  
Chemical composition of the testing chloride mineral water from the Carpathian Mts.

Lp.	Miejsce poboru próbki	Mineralizacja [g/dm <sup>3</sup> ]	Typ wody	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
				mg/dm <sup>3</sup>					
1	Rabka; odw. IG-2	24,6	Cl-Na+I+T	8835	72,10	41,2	14084,0	829	0,5
2	Sól; źr. Warzelniane	41,4	Cl-Na+I	15720	323,00	89,00	23602,0	886	0,2
3	Zubrzyk; odw. Z-3*	13,3	HCO <sub>3</sub> -Na-Ca+CO <sub>2</sub>	2672	132,00	532,00	89,0	9642	0,2
4	Iwonicz; odw. Emma	4,3	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+CO <sub>2</sub> +I	1429	37,00	8,50	1478,0	1215	0,2
5	Iwonicz; odw. Elin 7	5,4	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+CO <sub>2</sub>	1871	33,70	8,40	1947,0	1442	0,2
6	Iwonicz; odw. Iza 19	0,8	HCO <sub>3</sub> -Na	185	36,60	8,50	66,6	492	2,6
7	Iwonicz; odw. Klimkówka 25	13,0	HCO <sub>3</sub> -Cl-Na+CO <sub>2</sub> +I	4089	19,50	28,30	2847,0	5948	0,2
8	Iwonicz; odw. Lubatówka 14	18,7	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+I+T	6588	39,90	36,90	7748,0	3970	0,2
9	Rymanów; źr. Celestyna	7,9	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+CO <sub>2</sub> +I	2691	129,00	16,00	3303,0	1483	0,2
10	Rymanów; odw. RZ-4	6,1	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+CO <sub>2</sub>	2029	39,00	5,10	1651,0	2245	0,2
11	Rymanów; odw. RZ-5	6,2	HCO <sub>3</sub> -Cl-Na+CO <sub>2</sub>	1942	7,60	3,00	915,0	3212	0,2
12	Polańczyk; odw. IG-2	9,4	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na+I	3359	20,90	19,70	3909,0	1837	0,2
13	Polańczyk; odw. IG-1	2,3	HCO <sub>3</sub> -Na	655	0,94	0,57	108,0	1518	2,7

## WYSTĘPOWANIE IZOTOPÓW URANU I RADU W ŚRODOWISKU WODNYM

Największe znaczenie dla stężenia uranu w wodzie ma izotop <sup>238</sup>U, którego średni udział w uranie wynosi 99,274%. Stężenie uranu rozpuszczonego w wodach warunkuje potencjał redox (Eh) i odczyn pH. W środowisku wodnym dominuje kation uranylowy UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Dodatkowo w znacznie mniejszych ilościach stwierdzany jest jon uranowy U (IV), którego zawartość jest ograniczona bardzo niską rozpuszczalnością. Ważnym czynnikiem zwiększającym rozpuszczalność uranu jest wysoka zawartość anionów tworzących z nim związki kompleksowe, w tym w szczególności wodorowęglanów i węglanów oraz siarczanów, fluorków, fosforanów, a także substancji organicznych. Mobilne specjacje U (VI) występują w warunkach utleniających, podczas gdy w warunkach redukcyjnych dominują łatwo sorbowalne formy U (IV). Dopuszczalne stężenie uranu w wodach pitnych wynosi 30 µg/dm<sup>3</sup>, co jest równoważne aktywności 1 Bq/dm<sup>3</sup> (27 pCi/dm<sup>3</sup>) (Weiner, 2008).

Największe znaczenie w rozważaniach związanych z obecnością promieniotwórczych izotopów radu w środowisku wodnym ma izotop <sup>226</sup>Ra. Rad należy do grupy pierwiastków ziem alkalicznych, dlatego jego właściwości są zbliżone do baru, strontu oraz wapnia. Może on zostać wbudowywany w strukturę kości prowadząc do poważnych schorzeń. Rad w środowisku wodnym występuje jedynie w formie kationu dwuwartościowego (Ra<sup>2+</sup>). Związki radu z węglanami oraz siarczanami są bardzo słabo rozpuszczalne i ulegają łatwemu wytrącaniu, w tym współstrącaniu z wodorotlenkami żelaza lub siarczanem baru. Najlepsze warunki do występowania izotopów radu w wodzie są związane ze środowiskiem redukcyjnym, przy wysokich zawartościach żelaza i manganu i niskich stężeniach siarczanów. Normatyw jakościowy wody pitnej dla radu (suma <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra) wynosi 0,185 Bq/dm<sup>3</sup> (5 pCi/dm<sup>3</sup>) (Weiner, 2008).

## METODY BADAŃ ZAWARTOŚCI IZOTOPÓW URANU I RADU W WODACH

Próbki wody do badań zawartości izotopów uranu i radu pobrano do kanistrów plastikowych (PE lub PP) o objętości 5 litrów, z zastosowaniem dodatku 5 ml 8M-HNO<sub>3</sub>, a następnie niezwłocznie przekazano do laboratorium. Próbki prze-filtrowano przez filtr membranowy 0,45 µm i zatężono przez odparowanie do objętości 1 litra. Izotopy uranu współstrącono

w postaci amonu uranowego razem z dwutlenkiem manganu, a następnie próbkę oczyszczono poprzez rozpuszczenie w roztworze 9M-HCl i przepuszczono przez kolumnę z żywicami. Jony uranowe wymyto z kolumny przez zastosowanie roztworu 0,1M-HCl, a następnie wytrącone za pomocą soli Mohra i chlorku neodymu. Zatrzymano na filtrze membra-

nowym 0,1 µm osad zmierzono za pomocą spektrometru alfa (Nguyen, 2010).

Próbkę wody do analizy izotopów radu zateżono przez odparowanie z objętości 3 litrów do 1 litra, następnie współstrącono rad z używanym jako nośnik barem w postaci siarczanu, oczyszczono go poprzez rozpuszczenie w alkalicznym roztworze EDTA i strącono kwasem octowym. Próbkę prze-

myto wodą destylowaną, odwirowano, potem zmieszano z 12 ml scyntylatora w żelu. Spreparowaną próbkę poddano pomiarom za pomocą spektrometru ciekłoscyntylacyjnego. Pomiar prowadzono przez 22 dni. Procedury preparatyki chemicznej i pomiarowej opisano szczegółowo w pracy Nguyen (2010).

## WYNIKI BADAŃ IZOTOPOWYCH I ICH DYSKUSJA

Pod względem zawartości izotopów radu badana grupa wód chlorkowych dzieli się na dwie wyraźne populacje. Pierwsza z nich, do której zaliczają się wody z odwiertów: Lubatówka 14, Zubrzyk Z-3\*, Klimkówka 25 i Rabka IG 2 oraz ze źródeł: Warzelniane w Soli i Celestyna w Rymanowie charakteryzuje się bardzo wysokimi aktywnościami izotopów  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $^{228}\text{Ra}$ . Wahają się one najczęściej w przedziale od kilkuset do ponad 1000  $\text{mBq/dm}^3$  (tab. 2, fig. 2).

Najwyższe wartości aktywności izotopu  $^{226}\text{Ra}$  stwierdzono w wodach z odwiertu Lubatówka 14 ( $1340 \text{ mBq/dm}^3$ ) i ze źródła Warzelniane w Soli ( $1283 \text{ mBq/dm}^3$ ). Te same wody wykazują najwyższe aktywności izotopu  $^{228}\text{Ra}$ . W wodzie ze źródła Warzelniane wynosi ona  $1240 \text{ mBq/dm}^3$ , a w wodzie z otworu Lubatówka 14 jest wyraźnie niższa i osiąga  $893 \text{ mBq/dm}^3$ .

W pozostałych wodach ujętych odwiertami w Iwoniczu: Emma, Elin, Iza 19; w Rymanowie RZ-4 i RZ-5 oraz w Polańczyku IG 1 i IG 2 stwierdzono bardzo niskie aktywności izotopów  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $^{228}\text{Ra}$ . Zazwyczaj wahały się w granicach

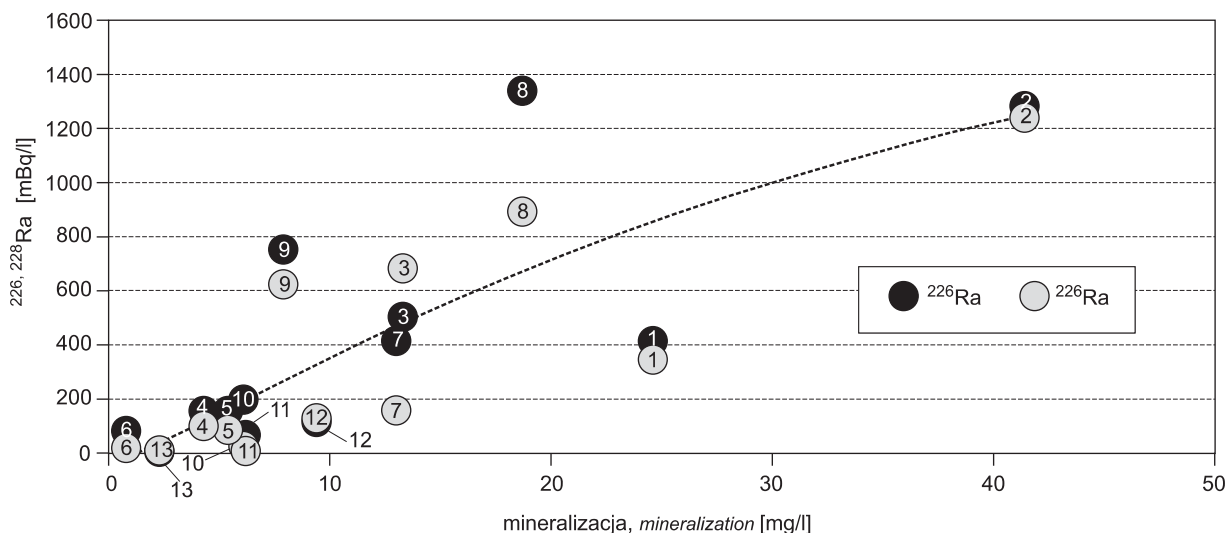
od kilkunastu, kilkudziesięciu  $\text{mBq/dm}^3$  do około 150–200  $\text{mBq/dm}^3$  (fig. 2).

Wyniki badań prezentowane w niniejszej publikacji są zbieżne z uzyskanymi w ramach wcześniejszych badań wód mineralnych i leczniczych z rejonu Karpat zewnętrznych (Walencik i in., 2010). W ich trakcie zbadano 40 próbek wód mineralnych i leczniczych z rejonu Krynicy, Muszyny, Złockiego oraz Szczawnika i Powroźnika. Badane próbki dzielą się na dwie populacje, z których pierwsza – bardziej liczna (30 szt.) – charakteryzuje się relatywnie niskimi zawartościami izotopów radu – od kilkudziesięciu do około 150–200  $\text{mBq/dm}^3$ . Druga grupa wykazuje wyższe zawartości izotopów radu – od 200  $\text{mBq/dm}^3$  do około 500  $\text{mBq/dm}^3$  (Walencik i in., 2010). Do wspomnianej grupy wód o wyższych zawartościach izotopów radu należą odwierty o większej głębokości lub z wyraźnym udziałem głębszego zasilania: Zuber I, II, III i IV, Złockie 6, Krynica nr 10 oraz Słotwinka, Zdrój Główny, a także Antoni i Milusia z Muszyny.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń zawartości izotopów radu i uranu w wodach chlorkowych  
Results of the radioactive isotopes analysis in the chloride water

Lp.	Miejsce poboru	stężenie izotopów radu [ $\text{mBq/dm}^3$ ]		stężenie izotopów uranu [ $\text{mBq/dm}^3$ ]	
		$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$
1	Rabka; odw. IG 2	414 ±42	346 ±52	7,9 ±0,6	6,8 ±0,6
2	Sól; źr. Warzelniane	1283 ±130	1240 ±190	4,8 ±0,5	6,6 ±0,6
3	Zubrzyk; odw. Z-3*	504 ±48	683 ±80	13,1 ±1,0	13,4 ±1,0
4	Iwonicz; odw. Emma	156 ±14	100 ±26	21,7 ±2,0	13,4 ±1,6
5	Iwonicz; odw. Elin	156 ±12	86 ±21	25,6 ±1,7	15,5 ±1,2
6	Iwonicz; odw. Iza 19	82 ±6	19 ±5	17,4 ±1,1	17,4 ±1,1
7	Iwonicz; odw. Klimkówka 25	415 ±16	158 ±50	20,9 ±2,0	25,7 ±2,2
8	Iwonicz; odw. Lubatówka 14	1340 ±70	893 ±220	1,54 ±0,09	1,78 ±0,09
9	Rymanów; źr. Celestyna	753 ±29	624 ±140	1,95 ±0,16	1,49 ±0,12
10	Rymanów; odw. RZ-4	198 ±10	26 ±10	3,4 ±0,4	2,8 ±0,3
11	Rymanów; odw. RZ-5	67 ±6	8 ±3	3,4 ±0,4	2,2 ±0,3
12	Polańczyk; odw. IG 2	115 ±8	129 ±14	35,0 ±2,3	32,4 ±2,2
13	Polańczyk; odw. IG 1	≤5,0	≤10,0	30,0 ±2,4	28,3 ±2,3



**Fig. 2. Zależność stężeń izotopów radu od mineralizacji badanych wód chlorkowych**

Numeracja punktów zgodna z podaną w tabeli 2

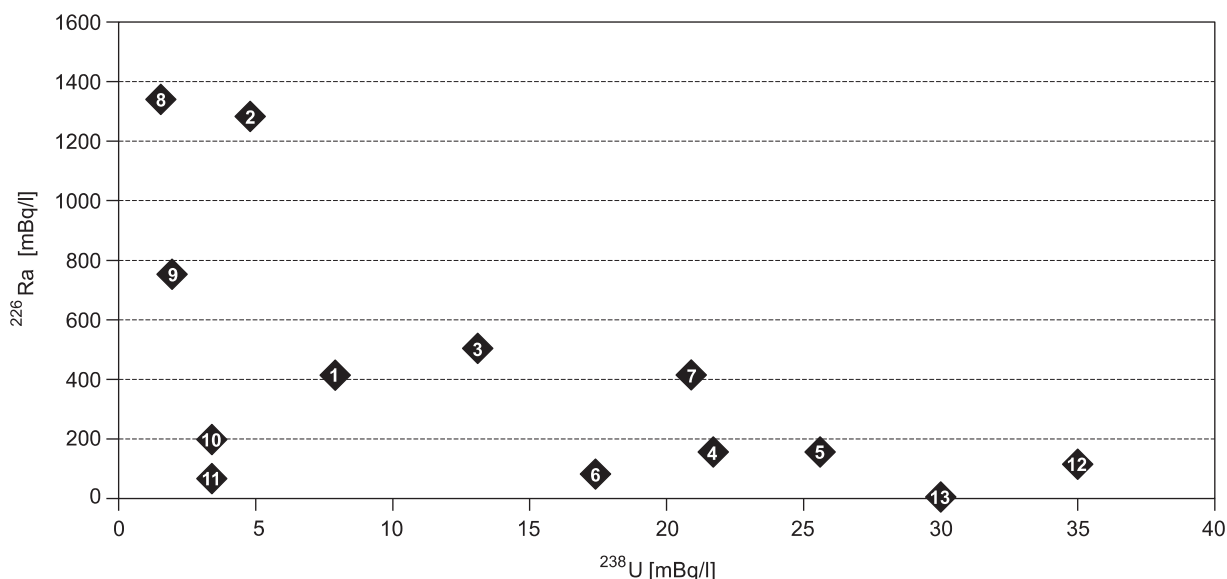
Relation between concentrations of the radium isotopes and total dissolved solids in studied chloride water

The numbering of the points as in Table 2

W trakcie badań wykonanych przez Kozłowską (2009) obejmujących wody źródlane uzdrowisk polskich, w Sudetach stwierdzono zawartość izotopów promieniotwórczych radu  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $^{228}\text{Ra}$  na poziomie odpowiednio 10–1013 mBq/dm<sup>3</sup> i 30–534 mBq/dm<sup>3</sup>, a w uzdrowiskach karpackich – w granicach odpowiednio 10–490 mBq/dm<sup>3</sup> i 18–400 mBq/dm<sup>3</sup>.

W odniesieniu do aktywności izotopów radu obserwuje się ich wzrost w miarę zwiększania się mineralizacji badanej

próbki wody (fig. 2). Współczynniki korelacji (R) zależności aktywności izotopów  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $^{228}\text{Ra}$  od mineralizacji wód wynoszą odpowiednio 0,77 oraz 0,82. Podobne wartości współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem sumy izotopów promieniotwórczych radu ( $^{226+228}\text{Ra}$ ) a mineralizacją stwierdzono w trakcie badań wód mineralnych i leczniczych w rejonie Karpat Zewnętrznych realizowanych przez Walencik i in. (2010), w których współczynnik korelacji tych zmienionych wyniósł 0,73.



**Fig. 3. Zależność stężeń izotopów  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $^{238}\text{U}$  w badanych wodach chlorkowych**

Numeracja punktów zgodna z podaną w tabeli 2

Relation between concentrations of the  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{238}\text{U}$  for testing chloride water

The numbering of the points as in Table 2

Na podstawie wykonanych badań wydaje się, że dominujące znaczenie dla poziomu zawartości izotopów radu w wodach podziemnych ma głębokość opróbowania (występowania tych wód) – w głębszych partiach górotworu w warunkach redukcyjnych i przy braku jonów siarczanowych izotopy radu mogą przechodzić do roztworu. W płytszych partiach górotworu warunki zmieniają się na utleniające, a wraz z opadami atmosferycznymi do warstwy wodonośnej są dostarczane pewne ilości jonów siarczanowych. Wprawdzie nie są wysokie i zazwyczaj wahają się w granicach rzędu kilkunastu, kilkudziesięciu  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , ale wystarcza to do wytrącenia izotopów radu z roztworu.

Aktywności izotopów uranu ( $^{238}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$ ) w badanych wodach chlorkowych z rejonu Karpat są wyraźnie niższe od stwierdzonych dla radu (fig. 3). Typowy zakres aktywności dla wspomnianych izotopów uranu zawiera się w granicach  $1,5\text{--}35\text{ mBq}/\text{dm}^3$ . Najwyższe wartości aktywności izotopów uranu  $^{238}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$  na poziomie około  $30\text{ mBq}/\text{dm}^3$  stwierdzono w wodach z odwiertów IG 1 oraz IG 2 zlokalizowanych w Polańczyku. W odniesieniu do populacji wszystkich badanych wód, uwzględniając zawartości izotopów uranu, można wskazać dwie grupy wód:

a) o podwyższonej aktywności izotopów uranu, w granicach  $13\text{--}35\text{ mBq}/\text{dm}^3$  (wody z odwiertów: Polańczyk IG 1 oraz IG 2; Iwonicz Elin, Emma, Klimkówka 25, Iza 19 oraz Zubrzyk Z-3\*);

b) o stosunkowo niskiej aktywności izotopów uranu w granicach  $1,5\text{--}9,0\text{ mBq}/\text{dm}^3$ , do której zaliczają się pozostałe

wody, w szczególności ze źródła Warzelniane z Soli i odwiertu Lubatówka 14, w których stwierdza się najwyższe zawartości izotopów radu.

Aktywności izotopów uranu nie wykazują związku z mineralizacją wód. W wodach o mineralizacji powyżej  $15\text{ g}/\text{dm}^3$  izotopy uranu występują na relatywnie niskim poziomie. W wodach o mineralizacji poniżej  $15\text{ g}/\text{dm}^3$  stwierdzono bardzo dużą zmienność aktywności izotopów promieniotwórczych uranu.

Wyniki badań prezentowane w niniejszej publikacji są zbliżone z uzyskanymi w ramach wcześniejszych badań dla wód mineralnych i leczniczych z rejonu Sudetów i Karpat (Kozłowska, 2009; Walencik i in., 2010). Typowy zakres zawartości izotopów uranu przedstawiony w wymienionych pracach zawiera się w przedziale od kilku do kilkunastu, a rzadziej kilkudziesięciu  $\text{mBq}/\text{dm}^3$ . Tylko w przypadku odwiertu Zuber IV stwierdzono bardzo wysokie zawartości  $^{234}\text{U}$  na poziomie  $161,6\text{ mBq}/\text{dm}^3$ . Bardzo podobne są również wyniki badań izotopów promieniotwórczych uranu wykonane dla wód termalnych Karpat wewnętrznych, gdzie zazwyczaj zawartości  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  wahają się w granicach  $1\text{--}13\text{ mBq}/\text{dm}^3$ , a wartości wyższe osiągają tylko w przypadku ujęć Poronin PAN-1 ( $58,5\text{ mBq}/\text{dm}^3$  i  $41\text{ mBq}/\text{dm}^3$ ) oraz Szymoszkowa GT-1 ( $313\text{ mBq}/\text{dm}^3$  i  $328\text{ mBq}/\text{dm}^3$ ). Wysokie zawartości izotopów uranu w tych odwiertach należy wiązać z dopływem wód przemieszczających się w obrębie skał krystalicznych lub w pobliżu strefy kontaktu skał krystalicznych i triasowych (Nowak i in., 2012).

## WNIOSKI

Wyraźnie wyższe zawartości promieniotwórczych izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) w badanych wodach chlorkowych są wynikiem powinowactwa geochemicznego tego pierwiastka do jonów z grupy ziem alkalicznych (Ca, Mg, Sr i Ba), które w stosunkowo dużych ilościach są obecne w składzie chemicznym wody (Nguyen, 2010). Dodatkowo ważne znaczenie dla wysokich stężeń izotopów radu mają warunki redukcyjne, stwierdzane w głębszych partiach górotworu, gdzie przy wysokich stężeniach żelaza i manganu dochodzi do usuwania siarczanów z roztworu (poprzez ich redukcję do gazowego siarkowodoru).

Niskie zawartości izotopów uranu w badanych wodach wynikają z odmiennego w stosunku do radu, zachowania się tego pierwiastka w środowisku hydrogeochemicznym. Uran (U) w głębokich partiach górotworu, w warunkach redukcyjnych, występuje w bardzo małych stężeniach.

Dodatkowym czynnikiem wpływającym pośrednio na niski poziom zawartości uranu w badanych wodach chlorkowych

jest brak skał zawierających ten pierwiastek w utworach fliaszowych (skały wulkaniczne i fosforanowe) (Nguyen, 2010).

Wszystkie badane wody chlorkowe pod względem izotopów promieniotwórczych uranu, spełniają normatyw stawiany wodom pitnym ( $<1000\text{ mBq}/\text{dm}^3$ ). W przypadku promieniotwórczych izotopów radu, biorąc pod uwagę normatywną wartość na poziomie  $185\text{ mBq}/\text{dm}^3$  (dla sumy  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ), niższe wartości są odnotowywane jedynie w przypadku trzech wód z odwiertów: Iza 19 z Iwonicza, RZ-5 z Rymanowa oraz IG 1 z Polańczyka. W pozostałych badanych próbkach zawartość izotopów radu przekracza normatyw dla wód pitnych, lecz w związku ze sporadycznym ich spożywaniem, nie stanowi to zagrożenia dla zdrowia.

*Praca została zrealizowana w AGH w Krakowie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w ramach grantu NCN nr N N307 312439 (18.18.140.939).*

## LITERATURA

- KOZŁOWSKA B., 2009 — promieniotwórczość naturalna wód źródłanych uzdrowisk południowej Polski. Wyd. UŚ, Sosnowiec.
- NGUYEN DINH CH., 2010 — Promieniotwórczość naturalna wybranych wód mineralnych Karpat Polskich. Wyd. „JAK”, Kraków.
- NOWAK J., NGUYEN DINH CH., RAJCHEL L., 2012 — Natural radioactive nuclides in the thermal waters of the Polish Inner Carpathians. *Geol. Carpath.*, **63**, 4: 343–351.
- WALENCIK A., KOZŁOWSKA B., DORDA J., ZIPPER W., 2010 — Natural radioactivity in underground water from Outer Carpathians in Poland with the use of nuclear spectrometry techniques. *Appl. Rad. Isotop.*, **68**, 839–843.
- WEINER E. R., 2008 — Applications of the Environmental Aquatic Chemistry. A Practical Guide. CRC Press. Boca Raton.

## SUMMARY

Chloride water of Polish Carpathians typically are connected with zones of complicated geology. From the hydrogeological point of view chloride water origin is an effect of formation of multi-layered sandstone and clay layers in a folded structures with intensive faulting. Flow of groundwater in that conditions is very slow or even stagnant.

Groundwater taken from stagnant flow zones, located typically on the depth up to 1000 m, are characterized by elevated total dissolved solids up to about 40 g/dm<sup>3</sup> and were used as a mineral and therapeutic water. In the deeper part of ground it's a possibility of groundwater interaction with magmatic rocks or organic substances relatively rich in radioactive isotopes.

Radioactive isotopes research in the chloride water of Polish Carpathian Mountains indicated concentration of ra-

dium isotopes (<sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra), range from a few to above 1000 mBq/dm<sup>3</sup>. The presented values are significantly higher in comparison to concentration of uranium isotopes (<sup>238</sup>U and <sup>234</sup>U) range from a few to tens of mBq/dm<sup>3</sup>. According to drinking water standards all chloride water has a uranium radioisotopes values below a permissible level (<1000 mBq/dm<sup>3</sup>). In connection to observed radium isotopes only three water samples (Iza 19 from Iwonicz, RZ-5 from Rymaków and IG 1 from Polańczyk) has a concentration below the permissible threshold (185 mBq/dm<sup>3</sup>). Radium isotopes concentration in all other samples are significantly higher, but due to small volumes and incidental events of the mineral water consumption this situation has insignificant influence on the human health.

